Предложенное изобретение относится к составу из ненасыщенных полимеров, у которых в полимерной обратной цепи связан затрудненный циклоалкенилен, с однокомпонентным катализатором для проведения метатезисной полимеризации, термической или вызванной облучением благодаря радиоактивному химическому элементу актинию.

Термическая метатезисная полимеризация с размыканием кольца с использованием каталитического количества металлических катализаторов известна уже давно и неоднократно описывалась в литературе [см., например, Ivin, K. J., Olefin Metathesis 1-12, Academic Press, London (1983)]. Такие полимеры получают промышленным путем и их можно найти в продаже, например под торговой маркой Vestenamer®. Получение промышленным путем сопровождается применением высокореактивных двух компонентных катализаторов, как правило соединений, содержащих группы из переходных металлов и галоидов, например WCl_6 и алкилены металлов, например цинка, алюминия или олова. Полимеризация или желатинизация наступает сразу после соединения циклоолефина с обоими компонентами катализатора. Смеси из циклоолефина и катализатора обнаруживают поэтому исключительно короткое время каплепадения, и их можно использовать практически только в реакционно-нагнетательных способах формования (RIM-процесс). Недостатком является также сильное нагревание реакционной смеси в результате влияния тепла, выделяющегося в процессе реакции, что предъявляет очень высокие технические требования к контролю за температурой реакции. Поэтому соблюдение полимерной спецификации весьма затруднительно.

В WO 93/13171 описаны устойчивые к воздействию атмосферы и воды однокомпонентные и двухкомпонентные катализаторы на основе соединений молибдена и вольфрама, а также рутения и осмия, содержащих карбонильные группы, по меньшей мере с одним полиеновым лигандом для термической метатезисной полимеризации и фотоактивированной метатезисной полимеризации затрудненных циклоолефинов, особенно норборнена. Другие полициклические - прежде всего неконденсированные полициклические - циклоолефины не упоминаются. Используемые однокомпонентные катализаторы соединений рутения, а именно $[Ru(кумен)Cl_2]_2$ и $[(C_6H_6)Ru(CH_3CN)_2Cl^+PF_6^-$, могут, правда, активизироваться с помощью ультрафиолетового облучения; стабильность при хранении составов с норборненом, однако, совершенно неудовлетворительна. Эти катализаторы не способны в достаточной степени заменить известные двухкомпонентные катализаторы.

Описаны (р-кумен)$RuCl_2P(C_6H_{11})_3$, $(C_6H_5)_3]_3PRuCl_2$ и $(C_6H_5)_3]PRuHCl$ в качестве термических катализаторов для метатезисной полимеризации с размыканием кольца норборнена, конденсированного полициклоолефина [Demonceau, A., Noels, A. F., Saive, E., Hubert, A. J., J. Mol. Catal. 76:123-132 (1992)]. По причине своей слишком ограниченной активности эти катализаторы не могут применяться в промышленном производстве. Поэтому предлагается повысить их активность путем добавления сложных диазоэфиров. Также упоминается, что лишь (р-кумен) $RuCl_2P$ $(C_6H_{11})_3$ способен полимеризовать норборнен в относительно короткое время при температуре 60°C. В качестве другого мономера упоминается еще циклооктен. О других циклоолефинах для метатезисной полимеризации ничего не говорится.

Описан процесс термической метатезисной полимеризации с размыканием кольца норборнена при использовании в качестве термически активного катализатора бисциклопентадиенил-бис(триметилсилил)-метил-титана(IV) [Petasis, N. A., Fu, D., J. Am. Chem. Soc. 115:7208-7214 (1993)]. Другие циклоолефины для метатезисной полимеризации не упоминаются.

Другие, более реактивные однокомпонентные катализаторы еще не получили известность. Кроме того, еще не стал известным процесс использования полимеров с затрудненным циклоалкениленом в полимерной обратной цепи для получения "сшитых" полимеров.

Было обнаружено, что полимеры со связанными затрудненными радикалами циклоалкенилена в полимерной обратной цепи в сочетании в особенности с однокомпонентными катализаторами замечательно подходят для получения "сшитых" полимеров. Составы устойчивы при хранении и, в зависимости от используемых катализаторов, нечувствительны даже к воздействию атмосферы и кислорода, что позволяет вести процесс обработки без принятия каких-либо особых мер предосторожности. Процесс обработки прост, а его возможности многообразны, так как не нужны особые меры из-за слишком высокой реактивности. Полимеры пригодны как для изготовления массивных формованных тел, так и для получения покрытий, обладающих особенно высокой степенью сцепления. Кроме того, полимеры можно использовать для получения рельефных изображений путем облучения с помощью фоторамки и последующего проявления необлученных частей с использованием растворителя.

Предметом изобретения является состав, содержащий каталитические количества однокомпонентного катализатора для метатезисной полимеризации и, по меньшей мере, один полимер со связанными в полимерной цепи затрудненными циклоалкениленовыми радикалами, при необходимости в сочетании с затрудненными циклоолефинами в качестве сомономеров, при этом состав содержит в качестве однокомпонентного катализатора

(a) соединение с рутением или осмием из группы соединений
$RU(CH_3CH)_6(tos)_2$,
$RU(CH_3CH_2CN)_6(tos)_2$,
$RU(CH_3CN)_6(CF_3SO_3)_2$,
$RU(CH_3CH_2CN)_6(CF_3SO_3)_2$,
$RU(C_6H_6)_2(tos)_2$,
$[RU(C_6H_6)(C_6H_5OCH_3)](BF_4)_2$,
$[RU(C_6H_6)(C_6H_5$i-пропил$)](BF_4)_2$,
$[RU(C_6H_6)$(1,3,5-триметилфенол$)](BF_4)_2$,
$[Ru(C_6H_6)$(гексаметилбензол$)](BF_4)_2$,
$[RU(C_6H_6)$(бифенил$)](BF_4)_2$,
$[RU(C_6H_6)$(хрисен$)](BF_4)_2$,
$[RU(C_6H_6)$(нафталин$)](BF_4)_2$,
$[RU$(циклопентадиенил)(4-метилкумил$)]PF_6$,
$[RU$(цианофенил$)]_6(tos)_2$,
$[RU$(цианофенил$)_6](CF_3SO_3)_2$,
$[Ru(C_6H_6)$(тетраметилтиофен$)_3](tos)_2$,
$[RU(C_6H_6)(CH_3CN)_3](tos)_2$,
$[RU(C_6H_6)$(тетраметилтиофен$)_3](CF_3SO_3)_2$,
$[RU(C_6H_6)(CH_3CN)_3](CF_3SO_3)_2$,
$[RU(C_6H_6)(CH_3OH)_3](tos)_2$,
$[RU(C_6H_6)(CH_3OH)_3](tis)_2$,
$[Os(NH_3)_5N_2](PF_6)_2]$,
$[RU(NH_3)_5N_2](PF_6)_2]$,
$[RU(NH_3)_5(CH_3CN)]BF_4$,
$[RU(C_6H_6)(NH_3)_3](tis)_2$,
$[RU(C_6H_6)$(тетрагидротиофен$)_3](CF_3SO_3)_2$,
$[RU((CH_3)_2S)_3C_6H_6](tos)_2$,
$[RU$(диметилсульфоксид$)_3C_6H_6](PF_6)_2$,
$[RU$(диметилформамид$))_3C_6H_6](PF_6)_2$,
$[RU(C_6H_6)Cl_2]_2$ и
$[OS\ (C_6H_6)Cl_2]_2$ или

(b) соединение с молибденом (VI) или вольфрамом (VI), которое содержит, по меньшей мере, две метиловые группы или две однозамещенные метиловые группы, связанные с металлом, причем заместитель не содержит водородный атом в положении α; или

(c) соединение с титаном (IV), ниобием (V), танталом (V), молибденом (VI) или вольфрамом (VI), в котором силилметиловая группа и, по меньшей мере, один галоген связаны с металлом; или

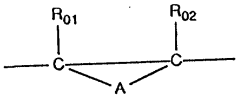
(d) соединение с ниобием (V) или танталом (V), которое содержит, по меньшей мере, две метиловые группы или две однозамещенные метиловые группы, связанные с металлом, причем заместитель не содержит водородный атом в положении α; или

(e) соединение титана (IV), которое содержит, по меньшей мере, две метиловые группы или две однозамещенные метиловые группы, связанные с металлом, причем заместитель не содержит водородный атом в положении α; или

(f) соединение с рутением или осмием, которое содержит, по меньшей мере, одну группу фосфинов, по меньшей мере, один фотолабильный лиганд и при необходимости нейтральные лиганды, связанные с атомом металла, причем всего имеются от 2 до 5 лигандов, и анионы кислоты для уравнивания зарядов; или

(d) двухвалентное катионоактивное соединение рутения или осмия с атомом металла, с которым связаны 1-3 лиганда третичных фосфинов с нуждающимися в пространстве заместителями (в случае, если это соединение с рутением), при необходимости нефотолабильными нейтральными лигандами и анионами для уравнивания зарядов, с условием, что в (трисфенилфосфин)дигалогенидах или -гидридгалогенидах рутения группы фенила замещены C_1-C_{18}-алкилом, C_1-C_{18}-галогеналкилом или C_1-C_{18}-алкоксилом.

В одном из предпочтительных вариантов выполнения изобретения в отношении полимеров речь идет о таких, которые имеют повторяющиеся структурные единицы формулы (a) в полимерной обратной цепи,



(a),

где R_{01} и R_{02} независимо друг от друга обозначают водород или C_1-C_6-алкил, или R_{01} и R_{02} вместе обозначают связь, а A вместе с группой C-C образует незамещенное или замещенное кольцо затрудненных циклоолефинов. Структурные единицы формулы (a) могут быть связаны напрямую или через мостиковые группы, предпочтительно одинаковые мостиковые группы.

Если R_{01} и R_{02} обозначают алкил, то содержат предпочтительно от 1 до 4 углеродных атомов; в отношении алкила речь идет предпочтительно о метиле или этиле. Особо предпочтительно, если R_{01} и R_{02} представляют водород.

Как о заместителях для циклоолефинового кольца можно говорить, например, о C_1-C_8- и предпочтительно о C_1-C_4-алкиле или -алкоксиле, например метиле, этиле, n- или i- пропиле, n-, i- или t-бутиле, метоксиле, этоксиле или пропилоксиле; C_1-C_4-галогеналкиле или -алкоксиле, например трифторметиле, трихлорметиле, перфторэтиле, бис(трифторметил)метиле, трифторметоксиле или бис(трифторметил) метоксиле; галогене, например F, Cl или Br; -CN; -NH_2; группах вторичных аминов, содержащих от 2 до 18 углеродных атомов; группах третичных аминов, содержащих от 3 до 18 углеродных атомов; -C(O)-OR_{03} или -C(O)-$NR_{03}R_{04}$, где R_{03} обозначает водород, C_1-C_{18}-алкил, фенил или бензил, а R_{04} самостоятельно имеет значение R_{03}.

В отношении кольца затрудненных циклоолефинов можно говорить о моноциклических или полициклических конденсированных и/или замкнутых мостиковой связью системах колец, содержащих, например, от 2 до 6, предпочтительно от 2 до 4 и наиболее предпочтительно 2 или 3 кольца, незамещенных или замещенных и способных содержать гетероатомы, например O,

S, N или Si в одном или нескольких кольцах и/или конденсированные ароматические или гетероароматические кольца, например о-фенилен, о-нафтилен, о-пиридинилен или о-пиримидинилен. Некоторые циклические кольца могут содержать от 3 до 16, предпочтительно от 4 до 12, а лучше от 5 до 8 элементов кольца. Циклические олефины могут иметь дополнительные неароматические двойные связи, в зависимости от размеров кольца предпочтительно от 2 до 4 таких дополнительных двойных связей.

Сконденсированные алициклические кольца содержат предпочтительно от 3 до 8, более предпочтительно от 4 до 7, а лучше 5-6 углеродных атомов кольца. В отношении конденсированных ароматических веществ речь идет предпочтительно о нафтилене и особенно фенилене.

В одном из предпочтительных вариантов изобретения в формуле (а)

R_{01} и R_{02} вместе обозначают связь, а А представляет незамещенный или замещенный C_1-C_{12}-алкилен, предпочтительно C_2-C_6-алкилен; незамещенный или замещенный C_2-C_{12}-гетероалкилен, предпочтительно C_3-C_6-гетероалкилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; незамещенный или замещенный C_5-C_{12}-циклоалкилен, предпочтительно C_5-C_7-циклоалкилен; незамещенный или замещенный C_4-C_{12}-гетероциклоалкилен, предпочтительно C_4-C_7-гетероциклоалкилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; незамещенный или замещенный C_2-C_{12}-алкенилен, предпочтительно C_2-C_6-алкенилен; незамещенный или замещенный C_3-C_{12}-гетероалкенилен, предпочтительно C_3-C_6-гетероалкенилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; незамещенный или замещенный C_5-C_{12}-циклоалкенилен, предпочтительно C_5-C_7-циклоалкенилен; или незамещенный или замещенный C_4-C_{12}-гетероциклоалкенилен, предпочтительно C_4-C_7-гетероциклоалкенилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; или R_{01} и R_{02} независимо друг от друга обозначают водород или C_1-C_6-алкил, а А представляет незамещенный или замещенный C_5-C_{12}-циклоалкенилен, предпочтительно C_5-C_7-циклоалкенилен; незамещенный или замещенный C_4-C_{12}-гетероциклоалкенилен, предпочтительно C_4-C_7-гетероциклоалкенилен по меньшей мере с одним гетероатомом из группы O, S и N; или незамещенный или замещенный C_5-C_{12}-циклоалкдиенилен, предпочтительно C_5-C_7-циклоалкдиенилен; или

R_{01} вместе со стоящим в конце углеродным атомом радикала А представляет двойную связь; R_{02} обозначает водород или C_1-C_6-алкил; а А обозначает незамещенный или замещенный C_1-C_{12}-алкилен, предпочтительно C_2-C_6-алкилен, незамещенный или замещенный C_3-C_{12}-гетероалкилен, предпочтительно C_3-C_6-гетероалкилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; незамещенный или замещенный C_5-C_{12}-циклоалкилен, предпочтительно C_5-C_7-циклоалкилен; незамещенный или замещенный C_4-C_{12}-гетероциклоалкилен, предпочтительно C_4-C_7-гетероциклоалкилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; незамещенный или замещенный C_2-C_{12}-алкенилен, предпочтительно C_2-C_6-алкенилен; незамещенный или замещенный C_3-C_{12}-гетероалкенилен, предпочтительно C_3-C_6-гетероалкенилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; незамещенный или замещенный C_5-C_{12}-циклоалкенилен, предпочтительно C_5-C_7-циклоалкенилен; или незамещенный или замещенный C_4-C_{12}-гетероциклоалкенилен, предпочтительно C_4-C_7-гетероциклоалкенилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; или

R_{01} и R_{02} вместе с одним, стоящим в конце углеродным атомом радикала А представляют по одной двойной связи, а А обозначает незамещенный или замещенный C_3-C_{12}-алкилен, предпочтительно C_3-C_6-алкилен; незамещенный или замещенный C_3-C_{12}-гетероалкилен, предпочтительно C_3-C_6-гетероалкилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; незамещенный или замещенный C_5-C_{12}-циклоалкилен, предпочтительно C_5-C_7-циклоалкилен; или незамещенный или замещенный C_4-C_{12}-гетероциклоалкилен, предпочтительно C_4-C_7-гетероциклоалкилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; причем у алкилена, гетероалкилена, циклоалкилена, гетероциклоалкилена, алкенилена, гетероалкенилена, циклоалкенилена, гетероциклоалкенилена, алкдиенилена, гетероалкдиенилена, циклоалкдиенилена и гетероциклоалкдиенилена сконденсированы при необходимости фенилен, C_4-C_8-циклоалкилен или C_4-C_8-гетероциклоалкилен.

Специалисту известно, что циклогексен трудно или почти невозможно полимеризовать путем метатезиса. Поэтому радикалы циклогексена формулы (а) не являются предпочтительными. Предпочтение отдается структурным единицам формулы (а), где R_{01} и R_{02} вместе не образуют двойную связь.

В формуле (а) R_{01} и R_{02} вместе обозначают наиболее предпочтительно одну связь, а А - незамещенный или замещенный C_2-C_6-алкилен, незамещенный или замещенный C_3-C_7-циклоалкилен, незамещенный или замещенный C_2-C_6-алкенилен, незамещенный или замещенный C_5-C_7-циклоалкенилен; или R_{01} и R_{02} независимо друг от друга обозначают водород или C_1-C_4-алкил, а А - незамещенный или замещенный C_5-C_7-циклоалкенилен; или

R_{01} вместе со стоящим в конце углеродным атомом радикала А обозначает двойную связь; R_{02} представляет водород или C_1-C_4-алкил; а А

обозначает незамещенный или замещенный C_2-C_6-алкенилен, незамещенный или замещенный C_5-C_7-циклоалкилен, незамещенный или замещенный C_2-C_6-алкенилен или незамещенный или замещенный C_5-C_7-циклоалкенилен; или

R_{01} и R_{02} вместе со стоящим в конце углеродным атомом радикала А обозначают по одной двойной связи, а А-незамещенный или замещенный C_3-C_6-алкилен, незамещенный или замещенный C_5-C_7-циклоалкилен.

Полимерная обратная цепи используемых согласно изобретению полимеров может иметь различное строение. Можно говорить о гомо- или сополимерах, причем структурные элементы формулы (а) присутствуют в количестве по меньшей мере 5 молярных процентов, предпочтительно от 5 до 100, более предпочтительно от 5 до 80, наиболее предпочтительно от 10 до 70, а лучше от 10 до 60, в частности от 20 до 50 молярных процентов, в пересчете на количество полимера. В отношении полимеров можно говорить о статистических сополимерах или блок-сополимерах.

К используемым в заявленном составе полимерам относятся олигомеры и полимеры. Количество повторяющихся структурных единиц может составлять, соответственно, от 2 до 10000, предпочтительно от 5 до 5000, наиболее предпочтительно от 10 до 1000, а лучше всего от 20 до 500.

Особое предпочтение отдается полимерам, состоящим только из углерода и водорода.

Способ получения вышеназванных полимеров известен или аналогичен известным способам. Исходные мономеры и полимеры также известны, частично имеются в продаже или их можно получить аналогичными способами. Реакции обмена Диелса-Альдера проводят преимущественно в растворителях и целесообразно при избыточном давлении. Метатезисные сополимеры и способы их получения описаны, например, в патенте США 5 215 798. Эти полимеризаты или метатезисные полимеризаты из затрудненных циклоолефинов можно получить также с помощью катализаторов, описанных далее. Реакции Диелса-Альдера можно проводить аналогично способу, описанному в Европейском патенте 287 762.

Выбор полимеров, используемых согласно изобретению, зависит главным образом от цели применения и получения желаемых свойств. Большой выбор модификаций полимеров позволяет изготовлять разнообразные полимеры для различных областей применения. Другой возможностью изменения модификаций является применение затрудненных циклоолефинов, способных к метатезисной полимеризации, благодаря чему по желанию можно осуществить специальный подбор.

Затрудненные циклоолефины, которые могут присутствовать в заявленных составах в качестве сомономеров, известны в большом количестве.

В отношении циклических олефинов можно говорить о моноциклических или полициклических конденсированных и/или замкнутых мостиковой связью системах колец, например имеющих 2-4 кольца, замещенных или незамещенных и содержащих гетероатомы, например O, S, N или Si, в одном или нескольких кольцах и/или конденсированные ароматические или гетероароматические кольца как, например, о-фенилен, о-нафтилен, о-пиридинилен или о-пиримидинилен. Некоторые циклические кольца могут содержать от 3 до 16, предпочтительно от 3 до 12 и наиболее предпочтительно от 3 до 8 элементов кольца. Циклические олефины могут иметь дополнительные неароматические двойные связи, в зависимости от размеров кольца предпочтительно от 2 до 4 таких дополнительных двойных связей. К заместителям в кольцах относятся такие, которые являются инертными, т.е. не нарушают химическую стабильность и термостойкость катализаторов. В отношении циклоолефинов речь идет о затрудненных кольцах или системах колец.

Если циклические олефины содержат более одной двойной связи, например 2-4 двойные связи, то могут образовываться также, в зависимости от условий реакции, выбранного мономера и количества катализатора, "сшитые" полимеризаты.

Сконденсированные алициклические кольца содержат преимущественно от 3 до 8, предпочтительно от 4 до 7, а лучше 5-6 углеродных атомов кольца.

Сомономерные циклоолефины могут присутствовать в количестве от 0,01 до 99 вес.%, предпочтительно от 0,01 до 95, особенно от 1 до 90, в частности от 5 до 80 вес.% в пересчете на количество полимеров и мономеров, имеющееся в составе.

Заявленный состав может содержать растворители, особенно если он используется для получения покрытий.

Подходящими инертными растворителями являются, например, протонно-полярные и непротонные растворители, которые можно применять как самостоятельно, так и в смесях, по меньшей мере, из двух растворителей. В качестве примеров служат простые эфиры (дибутиловый, тетрагидрофуран, диоксан, этиленгликольмонометиловый или этиленгликольдиметиловый, этиленгликольмоноэтиловый или этиленгликольдиэтиловый, диэтиленгликольдиэтиловый, триэтиленгликольдиметиловый), галоидированные углеводороды (хлористый метилен, хлороформ, 1,2-дихлорэтан, 1,1,1-трихлорэтан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан), сложные эфиры карбоновых кислот и лактоны (этиловый эфир уксусной кислоты, метиловый эфир пропионовой кислоты, этиловый эфир бензойной кислоты, 2-метоксиэтилацетат, γ-бутиролактон, δ-валеро-

лактон, пивалолактон), амиды карбоновых кислот и лактамы (N,N-диметилформамид, N,N-диэтилформамид, N,N-диметилацетамид, тетраметилмочевина, триамид гексаметилфосфорной кислоты, γ-бутиролактам, ε-капролактам, N-метилпирролидон, N-ацетилпирролидон, N-метилкапролактам), сульфоокиси (окись сернистого метила), сульфоны (диметилсульфон, диэтилсульфон, триметиленсульфон, тетраметиленсульфон), третичные амины (N-метилпиперидин, N-метилморфолин), алифатические и ароматические углеводороды, например петролейный эфир, пентан, гексан, циклогексан, метилциклогексан, бензол или замещенные бензолы (хлорбензол, о-дихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, нитробензол, толуол, ксилол) и нитрилы (ацетонитрил, пропионитрил, бензонитрил, фенилацетонитрил). Предпочтение отдается таким растворителям, как непротонные полярные и неполярные.

Выбор растворителей обусловлен, главным образом, свойствами однокомпонентных катализаторов, которые не должны терять свою активность из-за используемых растворителей. Рутениевые и осмиевые катализаторы можно применять вместе с полярными протонными растворителями, например с водой или алканолами. Эти катализаторы невосприимчивы также к воздействию атмосферы, кислорода и влажности, и соответствующие составы, способные "сшиваться", можно перерабатывать без особых мер предосторожности. При использовании других однокомпонентных катализаторов рекомендуется исключение воздействия кислорода и влажности. Составы устойчивы при хранении, причем из-за чувствительности к свету их рекомендуется хранить в темноте.

Заявленные составы могут содержать вспомогательные вещества и добавки для улучшения физических или механических свойств. В качестве таковых подходят соединения, указанные выше как растворители. Известными вспомогательными веществами являются стабилизаторы, например антиокислители и противостарители, предохраняющие от действия света или солнечных лучей, мягчители, красители, пигменты, тиксотропные вещества, вещества для улучшения вязкости, антистатики, технологические добавки для улучшения переработки и вспомогательные вещества для улучшения вынимания из (пресс)формы.

Заявленные составы можно полимеризовать даже тогда, когда в них содержатся наполнители или активные наполнители в большом количестве. Эти наполнители могут присутствовать в количествах от 0,1 до 90, предпочтительно от 0,5 до 80, лучше от 1 до 70, особенно от 5 до 60, в частности от 10 до 50 вес.% в пересчете на количество присутствующих мономеров.

Подходящими активными наполнителями являются такие, у которых соотношение длины к ширине составляет, по меньшей мере, 2. Чаще всего это волокнистые или игольчатые наполнители. Некоторыми примерами служат синтетические, углеродные волокна, стекловолокно, силикатные волокна, например асбест, "ус" и древесные волокна.

Подходящими наполнителями являются металлические порошки, древесная мука, стеклянный порошок, стеклянные шарики, окиси полуметаллов и металлов, например SiO_2 (аэросилы, кварц), корунд и окись титана, нитриды полуметаллов и металлов, например нитрид кремния, нитрид бора и нитрид алюминия, карбиды полуметаллов и металлов (SiC), карбонаты металлов (доломит, $CaCO_3$), сульфаты металлов (барит, гипс), породная пыль и натуральные или искусственные минералы, главным образом из ряда силикатов, например тальк, волластонит, бентонит и другие.

Каталитическое количество однокомпонентного катализатора означает в рамках предложенного изобретения предпочтительно от 0,001 до 20, лучше от 0,01 до 15, особенно от 0,01 до 10, в частности от 0,01 до 5 мол.% в пересчете на количество мономера. Из-за высокой фотокаталитической активности катализаторов рутения и осмия, содержащих группы фосфинов, особое предпочтение отдается количествам от 0,001 до 2 вес.%.

Заявленные составы содержат выгодным образом следующие новые термические и/или фотохимические однокомпонентные катализаторы:

1. Способные активизироваться под действием световых лучей, термоустойчивые соединения рутения или осмия, которые содержат, по меньшей мере, один фотолабильный лиганд, связанный с атомом рутения или осмия, и у которых координационные места радикалов насыщены нефотолабильными лигандами.

Для предложенного изобретения наиболее подходящими катализаторами являются следующие (при этом tos обозначает тосилат, а tis обозначает 2,4,6-триизопропилфенилсульфонат):

$Ru(CH_3CN)_6(tos)_2$,
$Ru(CH_3CH_2CN)_6(tos)_2$,
$Ru(CH_3CN)_6(CF_3SO_3)_2$,
$Ru(CH_3CH_2CN)_6(CF_3SO_3)_2$,
$Ru(C_6H_6)_2(tos)_2$,
$[Ru(C_6H_6)(C_6H_5OCH_3)](BF_4)_2$,
$[Ru(C_6H_6)(C_6H_5$i-пропил$)](BF_4)_2$,
$[Ru(C_6H_6)$(1,3,5-триметилфенол$)](BF_4)_2$,
$[Ru(C_6H_6)$(гексаметилбензол$)](BF_4)_2$,
$[Ru(C_6H_6)$(бифенил$)](BF_4)_2$,
$[Ru(C_6H_6)$(хрисен$)(BF_4)_2$,
$[Ru(C_6H_6)$(нафталин$)](BF_4)_2$,
[Ru(циклопентадиенил)(4-метилкумил)]PF_6,
$[Ru$(цианофенил$)_6](tos)_2$,
$[Ru$(цианофенил$)_6](CF_3SO_3)_2$,
$[Ru(C_6H_6)$(тетраметилтиофен$)_3](tos)_2$,
$[Ru(C_6H_6)(CH_3CN)_3](tos)_2$,
$[Ru(C_6H_6)$(тетраметилтиофен$)_3](CF_3SO_3)_2$,

$[Ru(C_6H_6)(CH_3CN)_3](CF_3SO_3)_2$,
$[Ru(C_6H_6)(CH_3OH)_3](tos)_2$,
$[Ru(C_6H_6)(CH_3OH)_3](tis)_2$,
$[Os(NH_3)_5N_2](PF_6)_2$,
$[Ru(NH_3)_5N_2](PF_6)_2$,
$[Ru(NH_3)_5(CH_3CN)]BF_4$,
$[Ru(C_6H_6(NH_3)_3](tis)_2$,
$[Ru(C_6H_6(тетрагидротиофен)_3](CF_3SO_3)_2$,
$[Ru((CH_3)_2S)_3C_6H_6](tos)_2$,
$[Ru(диметилсульфоксид)_3C_6H_6](PF_6)_2$,
$[Ru(диметилформамид)_3C_6H_6](PF_6)_2$,
$[Ru\ (C_6H_6)Cl_2]_2$ и
$[Os(C_6H_6)Cl_2]_2$

Используемые согласно изобретению рутениевые и осмиевые катализаторы либо известны и частично имеются в продаже, либо могут быть получены по аналогии с известными способами. Такие катализаторы и их получение описаны, например, в Gilkerson, W. R., Jackson, M. D., J. Am. Chem. Soc. 101:4096-411 (1979), Bennett, M. A., Matheson, T. W., J. Organomet. Chem. 175:87-93 (1979), Moorehouse, S., Wilkinson, G., J. Chem. Soc.; Dalton Trans., 2187-2190 (1974) и Luo, S., Rauchfuss, T. B., Wilson, S. R., J. Am. Chem. Soc. 114:8515-8520 (1992).

2. Активизируемые термическим путем или при облучении термоустойчивые соединения молибдена (VI) или вольфрама (VI), имеющие, по меньшей мере, две метиловые группы или две однозамещенные метиловые группы, связанные с металлом, причем заместитель не содержит атом водорода в положении α.

Остальные валентности молибдена и вольфрама насыщены предпочтительно термоустойчивыми нейтральными лигандами, известными во множестве. Количество нейтральных лигандов может превышать также стехиометрически возможное число (сольваты). О термоустойчивости уже говорилось выше. При температурах выше 50°C, например от 60 до 300°C, эти молибденовые и вольфрамовые соединения становятся также термически активными.

Вот некоторые примеры соединений молибдена и вольфрама:
$W(=N\text{-}C_6H_5)(OC(CH_3)_3)(Cl)[(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$,
$[(CH_3)_3SiCH_2]_3Mo{=}Mo[CH_2Si(CH_3)_3]_3$,
$W(=N\text{-}C_6H_5)(OC(CF_3)_2[CH_3)_2[(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$,
$W(=N\text{-}C_6H_5)[CH_2Si(CH_3)_3]_3Cl$,
$Mo(=N\text{-}2,6\text{-диметил}C_6H_5)_2[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_2$,
$W[2,6\text{-}(CH_3)_2C_6H_3N]_2(CH_2\text{-}C_6H_5)_2$,
$Mo(=N\text{-}2,6\text{-диизопропил}C_6H_3)_2[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_2$,
$Mo(=N\text{-}2,6\text{-диизопропил}C_6H_3)_2[(CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5)]_2$ и
$Mo(=N\text{-}2,6\text{-диметил}C_6H_3)_2(CH_3)_2$(тетрагидрофуран).

Используемые согласно изобретению молибденовые и вольфрамовые катализаторы известны и могут быть получены известными и аналогичными способами из соединений, содержащих металлгалоидную группу [см., например, Huq, F., Mowat, W., Shortland, A., Skapski, A. S., Wilkinson, G., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1079-1080 (1971) или Schrock, R. R., Murdzeck, J. S., Bazan, G. C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M., J. Am. Chem. Soc., 112:3875-3886 (1990)].

3. Термоустойчивые соединения титана (IV), ниобия (V), тантала (V), молибдена (VI) или вольфрама (VI), в которых силилметиловая группа и, по меньшей мере, один галоген связаны с металлом. Эти однокомпонентные катализаторы обладают особенно высокой степенью фотокаталитической активности.

Вот некоторые примеры соединений титана (IV), ниобия (V), тантала (V), молибдена (VI) и вольфрама (VI) [Cp обозначает циклопентадиенил, а Me обозначает Nb (V) или Ta (V)]:
$Ti\ [CH_2Si(CH_3)_3]Cl_3$,
$Ti\ [CH_2Si(CH_3)_3]Br_3$,
$Cp_2Ti[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$(CH_3)_2Ti[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Cp_2Ti[CH_2Si(CH_3)_3]Br$,
$Cp_2Ti[CH_2Si(CH_3)_3]I$,
$CpTi[CH_2Si(CH_3)_3][CH_3]Cl$,
$CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Br_2$,
$[(CH_3)_2CHO]_2Ti[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$[(CF_3)_2CHO]_2Ti[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$[(CF_3)_2CHO]CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$[(CH_3)_2CHO]CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$(C_6H_5O)CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$(2,6\text{-диметил-}C_6H_5O)CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$[2,6\text{-диметил-}C_6H_5O)_2Ti[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$(2,6\text{-диметил-}C_6H_5O)Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_2Br$,
$[(CH_3)_3CO]CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$[(CF_3)_2(CH_3)CO]CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Me(=N\text{-}C_6H_5)[OCH(CH_3)_2][(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Cp_2Me[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl_2$,
$Me(=N\text{-}C_6H_5)[OCH(CF_3)_2][(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Ta[CH_2Si(CH_3)_3]_3Cl_2$,
$Me(=N\text{-}2,6\text{-диизопропил}C_6H_3)[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl_2$,
$Me(=N\text{-}2,6\text{-диизопропил}C_6H_3)[(CH_3)_2CHO]$
$[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Me(=N\text{-}2,6\text{-диметил}C_6H_3)(2,6\text{-диметил-}C_6H_5O)$
$[CH_2Si(CH_3)_3]\text{-}Cl$,
$Me(=N\text{-}2,6\text{-диметил}C_6H_3)((CF_3)_2CHO)$
$[CH_2Si(CH_3)_3]\ Cl$,
$(=N\text{-}2,6\text{-диметил}C_6H_3)CpMe[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$(C_6H_5O)_2CpMe[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$(=N\text{-}3,5\text{-диметил}C_6H_3)Me[2,6\text{-диметил}C_6H_3O)]$
$[(CH_2Si(CH_3)_3Cl$,
$CpMe[OCH(CH_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3]Br$,
$CpMe[OCH(CH_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$CpMe[OCH(CF_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Cp_2Me(метил)[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Cp_2Me[OCH(CH_3)_2][(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$[OCH(CH_3)_2]_2Me[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Me(2,6\text{-диметилфенилокси})(CH_3O)_2$
$[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Me[CH_2Si(CH_3)_3][OCH(CH_3)](CF_3O)_2Cl$,
$W(=N\text{-}C_6H_5)[(OC(CH_3)_3][CH_2Si(CH_3)_3]Cl_2$,
$(2,6\text{-диизопропилфенилокси})_2Me$
$[CH_2Si(CH_3)_3]Cl_2$,
$Cp_2Me[OC(CH_3)_3][(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$CpMe[OC(CH_3)(CF_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,

$Mo_2[(CH_2Si(CH_3)_3)(OCH_2C(CH_3)_3Cl]_2$,
$Mo(=N\text{-}2,6\text{-диизопропил}C_6H_3)_2[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$W(=N\text{-}C_6H_5)[(OC(CH_3)_3]_2[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Mo(=N\text{-}C_6H_5)_2[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Mo(=N\text{-}2,6\text{-диизопропил}C_6H)_3[OCH_2C(CH_3)_3]_2$
$[CH_2Si\ (CH_3)_3]Cl$.

Используемые согласно изобретению соединения титана, ниобия, тантала, молибдена и вольфрама известны и могут быть получены известными и аналогичными способами исходя из замещенных при необходимости соответствующим образом соединений, содержащих металлгалоидную группу, с помощью реакций Гриньяра [Schrock, R. R., Murdzeck, J. S., Basan, G. C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M., J. Am. Chem. Soc., 112:3875-3886 (1990)].

4. Следующими подходящими фотоактивными однокомпонентными катализаторами являются соединения ниобия (V) или тантала (V), содержащие, по меньшей мере, две метиловые группы или две однозамещенные метиловые группы, связанные с металлом, причем заместитель не содержит водородный атом в положении α. Эти соединения также являются термическими катализаторами.

Вот некоторые примеры соединений ниобия (V) и тантала (V) [Cp обозначает циклопентадиенил, а Me обозначает Nb (V) или Ta (V)]:
$Me[CH_2Si(CH_3)_3]_5$,
$Cp_2Me[(CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5)]_3$,
$Me(=N\text{-}2,6\text{-диметил}C_6H_3)(CH_3)_3$,
$Me(=N\text{-}C_6H_5)[OC(CH_3)_3][(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$,
$Me(=N\text{-}2,6\text{-диизопропил}C_6H_3)[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_3$,
$Me(=N\text{-}C_6H_5)[OCCH_3(CF_3)_2][(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$,
$CpMe\{OCCH_3(CF_3)_2]_2[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_2$,
$Me(=N\text{-}2,6\text{-диизопропил}C_6H_3)[(CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5)]_2Cl$,
$Cp_2Me(CH_3)_2[OCH(CH_3)_2]$,
$Me(=N\text{-}2,\ 6\text{-диметил}C_6H_3)[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_3$
$CpMe[OCH(CH_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$,
$Cp_2Me[(CH_2\text{-}C_6H_3)]_3$,
$Me[CH_2Si(CH_3)_3]_3Cl_2$,
$Me[CH_2Si(CH_3)_3]_3[OCH_2C(CH_3)_3]_2$,
$Cp_2Me[3,5\text{-диметил}C_6H_3O)][(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$,
$Me(2,6\text{-диизопропилфенилокси})_2(CH_3)_3$,
$Cp_2Me(CH_3)_3$,
$Me(2,6\text{-диметилфенилокси})_2(CH_3)_3$,
$Me[CH_2Si(CH_3)_3]_3[OCH(CH_3)]_2$,
$CpMe[OC(CH_3)_3]_2[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_2$ и
$Cp_2Me[(CH_2Si(CH_3)_3)]_3$.

Используемые согласно изобретению соединения ниобия и тантала известны или могут быть получены известными и аналогичными способами из замещенных при необходимости соединений, содержащих металлгалоидную группу, с помощью реакций Гриньяра и/или реакций замещения [Schrock, R. R., Murdzeck, J. S., Basan, G. C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M., J. Am. Chem. Soc., 112:3875-3886 (1990)].

5. Следующими подходящими фотоактивными однокомпонентными катализаторами являются соединения титана (IV), содержащие, по меньшей мере, две метиловые группы или две однозамещенные метиловые группы, связанные с металлом, причем заместитель не содержит водородный атом в положении α. Эти соединения также являются термическими катализаторами.

Вот некоторые примеры соединений с титаном (IV) [Cp обозначает циклопентадиенил]:
$Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_4$,
$Ti[OCH(CF_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$,
$CpTi[(CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5)]_2Cl$,
$CpTi[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_3$,
$TiCl_2[CH_2Si(CH_3)_3)]_2$,
$[OCH(CF_3)_2Ti[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_3$,
$CpBrTi[(CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5)]_2$,
$CpTi[2,6\text{-диметил}C_6H_3O)][(CH_2Si(CH_3)_3]_2$,
$CpTi[OCH(CF_3)_2][(CH_2\text{-}C_6H_5)]_2$,
$CpTi(метил)_3$,
$CpTi(метил)_2[OCH(CH_3)_2]$,
$Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_2Br_2$,
$Ti(2,6\text{-диметилфенилокси})_2(CH_3)_2$,
$Cp_2Ti(CH_3)_2$,
$Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_3[OCH(CH_3)]$ и
$Ti(2,6\text{-диизопропилфенилокси})_2(CH_3)_2$.

Применяемые согласно изобретению соединения с титаном (IV) известны или могут быть получены известными и аналогичными способами из соединений, содержащих металлгалоидную группу, с помощью реакций Гриньяра или других известных реакций замещения [см. Clauss, K., Bestian, H., Justus Liebigs Ann. Chem. 654:8-19 (1962)].

6. Другими подходящими фотокаталитически активными соединениями являются соединения с рутением или осмием, содержащие, по меньшей мере, одну группу фосфинов, по меньшей мере, один фотолабильный лиганд и при необходимости нейтральные лиганды, связанные с атомом металла, причем всего от 2 до 5 лигандов, и анионы кислоты для уравнивания зарядов. "Всего" в рамках изобретения обозначает сумму групп фосфинов, фотолабильных лигандов и нейтральных лигандов. Нейтральные лиганды названы также нефотолабильными лигандами. Всего имеются предпочтительно от 2 до 4, преимущественно 2 или 3 лиганда.

Соединения с осмием также являются термически активными катализаторами. И соединения с рутением являются термически активными катализаторами, если группа фосфинов содержит не группы алкила или алкоксила с нормальной цепью, а заполняющие пространство группы, например группы вторичных и третичных алкилов или алкоксилов (i-пропил, i-и t-бутил) или группы циклоалкила, или группы фенила или фенилоксила, незамещенные или замещенные одним-тремя C_1-C_4-алкилом или -алкоксилом.

Вот некоторые примеры соединений с рутением и осмием, применяемых согласно изобретению [Tos обозначает тосилат]:
$(C_6H_{11})_2HPRu(p\text{-кумен})Cl_2$,

$(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-кумен})Cl_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-кумен})(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-кумен})Br_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-кумен})ClF$,
$(C_6H_{11})_3PRu(C_6H_6)(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(CH_3\text{-}C_6H_5)(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(i\text{-}C_3H_7\text{-}C_6H_5)(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(\text{хрисен})(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(\text{бифенил})(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(\text{антрацен})(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(C_{10}H_8)(Tos)_2$,
$(i\text{-}C_3H_7)_3PRu(p\text{-кумен})Cl_2$,
$(CH_3)_3PRu(p\text{-кумен})Cl_2$,
$(n\text{-}C_4H_9)_3PRu(p\text{-кумен})Cl_2$,
$[(C_6H_{11})_3P]_2Ru(CH_3\text{-}CN)(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(CH_3\text{-}CN)(C_2H_5\text{-}OH)(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-кумен})(CH_3\text{-}CN)_2(PF_6)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-кумен})(CH_3\text{-}CN)_2(Tos)_2$,
$(n\text{-}C_4H_9)_3PRu(p\text{-кумен})(CH_3\text{-}CN)_2(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(CH_3\text{-}CN)Cl_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(CH_3\text{-}CN)_2)Cl_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-кумен})(C_2H_5OH)(BF_4)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-кумен})(C_2H_5OH)_2(BF_4)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-кумен})(C_2H_5OH)_2(PF_6)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(C_6H_6)(C_2H_5OH)_2(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3POs(p\text{-кумен})Cl_2$,
$(i\text{-}C_3H_7)_3POs(p\text{-кумен})Cl_2$,
$(CH_3)_3POs(p\text{-кумен})Cl_2$,
$(C_6H_5)_3POs(p\text{-кумен})Cl_2$,
$[(C_6H_{11})_3P]_3Ru(p\text{-кумен})Cl_2$ и
$RuCl_2(p\text{-кумен})[(C_6H_{11})_2PCH_2CH_2P(C_6H_{11})_2]$.

Используемые согласно изобретению соединения с рутением и осмием известны и могут быть получены известными или аналогичными способами из соединений, содержащих металлгалоидную группу (например MeX_3 или $[MeАренX_2]_2$), и с помощью реакции с фосфинами и формирователями связанных групп (лигандов).

7. Следующими подходящими однокомпонентными катализаторами являются двухвалентные катионоактивные соединения с рутением или осмием, содержащие атом металла, с которым связаны 1-3 лиганда из третичных фосфинов, содержащие (в случае соединений рутения) нуждающиеся в пространстве заместители, при необходимости нефотолабильные лиганды и анионы для уравнивания зарядов, с условием, что в (трисфенилфосфин)дигалогенидах или -гидридгалогенидах рутения группы фенила замещены C_1-C_{18}-алкилом, C_1-C_{18}-галогеналкилом или C_1-C_{18}-алкоксилом.

Вот некоторые примеры соединений с рутением и осмием, применяемых согласно изобретению:
$[(C_6H_{11})_3P]_2Ru(CH_3OH)_2(Tos)_2$,
$[(C_6H_{11})_3P]_2RuCl_2$ и
$[(C_6H_{11})_3P]_2Ru(CH_3OH)_2$.

Применяемые согласно изобретению соединения с рутением и осмием известны или могут быть получены известными и аналогичными способами из соединений, содержащих металлгалоидную группу (например MeX_3, $[Me(диолефин)X_2]_2$ или $[MeАренX_2]_2$, и с помощью реакции с фосфинами и формирователями связанных групп (лигандов).

Заявленные составы устойчивы при хранении и их можно в этом виде выпускать на рынок. Возможно также смешивание отдельных компонентов перед переработкой. При использовании катализаторов, восприимчивых к воздействию атмосферы и/или влажности, рекомендуется хранение в условиях, исключающих влияние воздуха и влажности. Так как новый принцип "сшивания" не основывается на радикальных, анионоактивных или катионоактивных реакциях, то при проведении полимеризации "на воздухе" практически не наблюдается обрыв цепной реакции или ее замедление, что несет с собой значительную выгоду при обработке, например отсутствие необходимости принятия мер предосторожности. Большим и неожиданным преимуществом является возможность применения систем, не содержащих растворителей, у жидких полимеров с низким молекулярным весом или у растворов с реактивными, способными к метатезисной полимеризации затрудненными циклоолефинами в качестве сомономеров.

Заявленные составы могут применяться для способа получения "сшитых" полимеризатов путем метатезисной полимеризации, который отличается тем, что состав из

(a) каталитического количества однокомпонентного катализатора для проведения метатезисной полимеризации и

(b), по меньшей мере, одного полимера со связанными в полимерной обратной цепи затрудненными циклоалкениленовыми радикалами самостоятельно или в сочетании с затрудненными циклоолефинами

(c) полимеризуют путем нагревания,

(d) полимеризуют путем облучения,

(e) полимеризуют путем нагревания и облучения,

(f) путем кратковременного нагревания активизируют однокомпонентный катализатор и заканчивают процесс полимеризации путем облучения, или

(g) путем кратковременного облучения активизируют однокомпонентный катализатор и заканчивают процесс полимеризации путем нагревания.

Нагревание может происходить при температурах от 50 до 300°C, предпочтительно от 60 до 250°C, особенно от 60 до 200°C, в частности от 60 до 150°C. Время полимеризации зависит, главным образом, от степени активности катализатора и может составлять от нескольких секунд до минут и часов.

При использовании способа нет необходимости поддерживать облучение реакционной смеси на протяжении всей реакции. Если полимеризация уже инициирована фотохимическим путем, то далее реакция проходит самостоя-

тельно даже в темноте. Выгодно проводить облучение светом с длиной волн в диапазоне от 50 до 1000, предпочтительно от 200 до 500 нанометр, особенно в ультрафиолетовой спектральной области. Продолжительность облучения зависит от типа источника света. Подходящими источниками света являются, например, солнце, лазерные, рентгеновские и особенно ультрафиолетовые лучи. Согласно изобретению преимуществом пользуются ультрафиолетовые лазеры или ультрафиолетовые лампы. Облучение катализатора может проводиться как до или во время добавления мономера, так и после него.

Подходящая продолжительность облучения составляет от нескольких секунд до нескольких часов, в частности от нескольких минут до нескольких часов. Последовательность добавления мономеров и катализатора является некритической. Мономер можно добавить до, а также после внесения катализатора. Равным образом и катализатор можно сначала облучить, а затем добавить мономер. Кроме того, можно также облучить и раствор, содержащий катализатор и мономер.

Способ реализуется при использовании фотоактивных катализаторов при облучении предпочтительно при комнатной или слегка повышенной температуре. Повышение температуры способствует в этом случае, в основном, повышению скорости реакции. Поэтому при температурах, выбранных для ускорения реакции, также происходит преимущественно фотополимеризация. Однако следует упомянуть, что из-за избыточного облучения или повышенной температуры катализаторы могут превратиться в термоактивные катализаторы. Следует заметить, что некоторые катализаторы способны инициировать метатезисную полимеризацию как при нагревании, так и при облучении.

Способ реализуется, в частности, при облучении, предпочтительно при температурах от -20°C до +110°C, особенно от 20 до 80°C.

Продолжительность облучения зависит, в основном, от желаемого ведения реакции. Кратковременное облучение выбирают, например, в том случае, когда полимеризацию хотят инициировать только путем облучения, а завершить путем нагревания. Кратковременное облучение может длиться до 60 с, предпочтительно от 5 до 60 с, особенно от 10 до 40 с. Более продолжительное время облучения выбирают, например, тогда, когда процесс полимеризации хотят вести преимущественно при облучении, а завершающий этап при томлении.

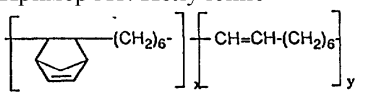
Совершенно особое и удивительное достоинство способа состоит в том, что применяемые однокомпонентные катализаторы после облучения действуют как термические катализаторы. Отсюда возникает возможность после кратковременного облучения продолжить и завершить процесс полимеризации путем подвода тепла, что несет с собой экономическую и техническую выгоду в различных областях изготовления формованных тел или покрытий.

Заявленные составы, как нанесенные покрытия на поверхности материалов, отличаются высокой степенью сцепления. Кроме того, покрытые слоями материалы отличаются очень хорошей гладкостью и блеском поверхности. Среди хороших механических свойств следует отметить, в частности, незначительную степень усадки и высокую ударную вязкость, а также термическую устойчивость. Далее следует упомянуть легкое вынимание из пресс-формы в процессе формования и высокую устойчивость к действию растворителей.

Более подробно изобретение раскрывается с помощью следующих примеров.

А) Получение полимеров с затрудненными циклоолефиновыми кольцами в полимерной обратной цепи.

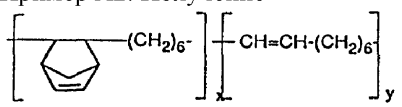
Пример А1. Получение



55,1 г (0,5 моля) Vestenamer® 6213 (метатезисполимеризованный циклооктен, Hüls AG) растворяют в 200 мл толуола, смешивают с 33,05 г (0,25 моля) дициклопентадиена и нагревают в автоклаве в течение 8 ч до температуры 190°C. При этом дициклопентадиен расщепляется до циклопентадиена, который вступает в реакцию с Vestenamer'ом, и образуются группы норборнена. После этого реакционную смесь выливают при помешивании в раствор из метанола и ацетона (1:1), выпавший в осадок полимер отфильтровывают, а затем высушивают. Выход 50,4 г (76%). Элементарный анализ (в %), рассчитано (найдено): C 88,57 (88,38), H 11,43 (11,60).

^{1}H-NMR-анализ показал, что 35% двойных связей Vestenamer'a преобразовались в единицы норборнена (x = 0,35 и y = 0,65). M_n= 8500 г/моль; M_w = 170000 г/моль, определено методом гельпроникающей хроматографии в тетрагидрофуране по полистирол-стандарту.

Пример А2. Получение

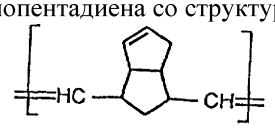


55,1 г (0,5 моля) Vestenamer® L3000 (метатезисполимеризованный циклооктен с низким молекулярным весом, Hüls AG, Marl) смешивают без растворителя с 33,5 г (0,25 моля) дициклопентадиена и нагревают в автоклаве в течение 8 ч до температуры 190°C. Переработка и анализ реакционной смеси проводится по аналогии с примером А1. Выход 47,5 г (77%). Элементарный анализ в %, рассчитано (найдено): C 88,57 (88,54), H 11,43 (11,32).

^{1}H-NMR-анализ показал, что 28% двойных связей Vestenamer'a преобразовались в единицы

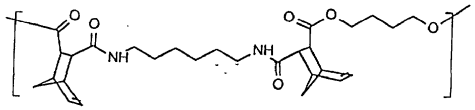
норборнена (x = 0,28 и y = 0,72). M_n = 500 г/моль; M_w = 5000 г/моль.

Пример A3. Получение линейного полидициклопентадиена со структурными элементами



0,25 г $[W(N\text{-}C_6H_5)(CH_2Si(CH_3)_3)_2(OC(CH_3)_3Cl]$ растворяют в 150 мл толуола и добавляют 30 мл сухого дициклопентадиена. В течение 30 мин облучают ксеноновой лампой мощностью 1000 W с инфракрасным водопроводным фильтром на расстоянии одного метра. После этого смешивают с 1 мл бензальдегида и перемешивают еще 1 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь выливают по каплям в 1,5 л метанола, осажденный полимер отфильтровывают и высушивают в вакууме при комнатной температуре. Выход сырья составляет 22,6 г. Продукт смешивают с 200 мл толуола и перемешивают в течение 3 дней при комнатной температуре. Смесь помещают в центрифугу, а раствор толуола сливают, затем замешивают в 1,5 л метанола. Выпавший в осадок полимер белого цвета отфильтровывают и высушивают в вакууме. Выход полимера составляет 5,62 г (19%). Полимер очень хорошо растворяется в толуоле.

Пример A4. Получение

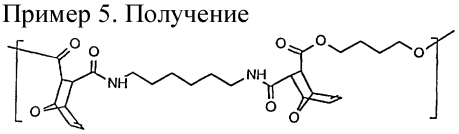


(a) 15,0 г (0,091 моля) ангидрида норборнен-1,2-дикарбоновой кислоты растворяют в 200 мл толуола при температуре 80°C. При помешивании по каплям добавляют раствор 5,29 г (0,0455 моля) 1,6-диаминогексана в 50 мл толуола. Через 30 мин при температуре 80°C охлаждают и фильтруют. Остаток измельчают в порошок и высушивают в глубоком вакууме в течение суток при температуре 40°C. Выход: 16,5 г (81,6%). Точка плавления: 164°C; IR (Kbr): ν(C=O): 1635 $см^{-1}$ (амид) и 1695 $см^{-1}$ (карбоновая кислота);

^{1}H-NMR (DMSO-d_6): и проч. 5,92-6,16 ppm: 4-олефин-H единиц норборнена; элементарный анализ ($C_{24}H_{32}N_2O_6$): расчет: C 64,85; H 7,26; N 6,30; найдено: C 66,64; H 8,34; N 7,22.

(b) 1,0 г (11 ммолей) 1,4-бутандиола и 7,84 г (11 ммолей) полученного в (a) продукта растворяют в 50 мл диметилформамида. В присутствии N_2 и при помешивании добавляют порциями 4,54 г (22 ммоля) дициклогексилового диимида угольной кислоты и нагревают в течение 14 ч до температуры 50°C. После охлаждения фильтруют, а фильтрат осаждают в 1 л воды. После фильтрации и сушки получают целевое соединение. Выход: 4,2 г (84%); GPC (гельпроникающая хроматография) (тетрагидрофуран, полистирол-стандарт): M_n = 5100 г/моль; M_w = 13000 г/моль; элементарный анализ $(C_{28}H_{38}N_2O_6)_2$: расчет: C 67,44; H 7,68; N 5,62; найдено: C 66,88; H 7,70; N 5,87; растворим в DMSO, диметилформамиде, $CHCl_3$, тетрагидрофуране, диоксане.

Пример 5. Получение



(a) 15,0 г (0,090 моля) ангидрида 7-оксанорборнен-1,2-дикарбоновой кислоты растворяют в 135 мл диоксана при температуре 60°C. При размешивании добавляют по каплям раствор 5,23 г (0,045 моля) 1,6-диаминогексана в 50 мл толуола. Через 30 мин охлаждают при температуре 60°C и фильтруют. Остаток размельчают в порошок и высушивают в глубоком вакууме в течение суток при температуре 40°C. Выход: 13,09 г (64,9%). Точка плавления: 120°C (разлож.); IR (Kbr): ν(C=O): 1632 $см^{-1}$ (амид) и 1700 $см^{-1}$ (карбоновая кислота);

^{1}H-NMR (DMSO-d_6): и проч. 6,0-6,5 ppm; 4-олефин-H единиц 7-оксанорборнена; элементарный анализ ($C_{22}H_{28}N_2O_6$) : расчет: C 64,85; H 7,26; N 6,30; найдено: C 66,64; H 8,34; N 7,22.

(b) 1,0 г (11 ммолей) 1,4-бутандиола и 5,0 г (11 ммолей) полученного в (a) продукта растворяют в 50 мл диметилформамида. В присутствии N_2 и при размешивании добавляют порциями 4,54 г (22 ммоля) дициклогексилового диимида угольной кислоты и нагревают в течение 14 ч до температуры 50°C. После охлаждения фильтруют и фильтрат выпаривают в ротационном испарителе. После высушивания получают целевое соединение. Выход: 5,2 г (94%); GPC (тетрагидрофуран, полистирол-стандарт); M_n = 7400 г/моль; M_w = 20800 г/моль; элементарный анализ $(C_{26}H_{34}N_2O_8)_n$: расчет: C 62,14; H 6,82; N 5,57; найдено: C 61,74; H 7,12; N 6,01; растворим в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, $CHCl_2$, тетрагидрофуране, диоксане.

B) Примеры на применение.

Пример B1. Термическая полимеризация.

В 1 мл 20%-ного раствора полимера по примеру A1 в хлороформе растворяют (a) 5 мг $Ru[p\text{-кумен}][P(C_6H_{11})_3]_3Cl_2$ или (b) 5 мг $Ru[P(C_6H_{11})_3]_3(CH_3OH)_2$. Используя ракель с пленкой, у которой ширина канавок составляет 100 μm, выливают на стеклянную пластинку. Растворитель выпаривают при комнатной температуре в течение часа, а затем высушивают в течение часа в вакууме при температуре 50°C. Покрытые слоем пластины устойчивы при хранении. Слой можно отделить с помощью толуола. Покрытые слоем стеклянные пластины нагревают либо в течение 4 ч при температуре 65°C, либо в течение 2 ч при 80°C. После охлаждения пластины опускают в воду, благодаря чему прозрачная, практически бесцветная и свободнолежащая пленка может быть отделена от стеклянной пластины. "Сшивание" подтверждается благодаря нерастворимости и набухае-

мости пленки в толуоле. Пленка имеет E-модуль 2 MPa (машина для испытаний на растяжение). Диэлектрические постоянные (ε) и тангенс угла диэлектрических потерь (tan δ) при 30°C и различные частоты (v):

V	ε	tan δ (%)
200 Гц	2,8	<0,01
1000 Гц	2,7	0,01
10000 Гц	2,7	0,015
100 кГц	2,6	0,025
1 МГц	2,5	0,03
10 МГц	2,4	0,05
100 МГц	2,3	0,05
1 ГГц	2/2	не определено

Пример В 2. Термическая полимеризация.

Аналогично примеру В1 в 1 г полимера из примера 2 растворяют 5 мг Ru[p-кумен][$P(C_6H_{11})_3$]$_3Cl_2$ в качестве катализатора при нагревании до 60°C и, используя ракель, наносят свободную от растворителя смесь в теплом виде на подогретую стеклянную пластину. Покрытую слоем пластину нагревают в течение 2 ч до температуры 80°C. После охлаждения прозрачную, слегка желтоватую и свободнолежащую пленку отделяют от стеклянной пластины. Пленка не растворяется в толуоле.

Пример В3. Термическая полимеризация.

Аналогично примеру В1 5%-ный раствор полимера из примера А3 в толуоле растворяют с 0,5 вес.% соединения Ru[p-кумен][$P(C_6H_{11})_3$]$_3Cl_2$ в качестве катализатора и, используя ракель, смесь наносят слоем толщиной 20 μm на нагретую стеклянную пластину. Покрытую слоем пластину нагревают в течение 2 ч до температуры 80°C. После охлаждения прозрачную и свободнолежащую пленку, слегка набухающую в толуоле, отделяют от стеклянной пластины.

Пример В 4. Термическая полимеризация.

Работают как в примере В3, получая пленку на медной фольге. После полимеризации пленка отлично прилипает к медной фольге. Покрытую слоем медную фольгу опускают на одну неделю в воду; даже после этого пленку нельзя отделить от медной фольги.

Пример В 5. Фотополимеризация.

На полупроводниковую пластину из Si (Wafer) методом центробежного литья (spin-coating) наносят слой толщиной 1 μm из 10%-ного раствора полимера из примера А1 и 1 вес.% (в пересчете на вес полимера) соединения Ta[CH_2-Si(CH_3)$_3$]$_3Cl_2$ в качестве катализатора в толуоле. Облучают в течение 15 с ультрафиолетовой лампой мощностью 350 W, Oriel, с использованием рамки, после чего нагревают в течение 30 с до температуры 80°C, а затем проявляют с помощью дихлорметана. Получают рельефное изображение с разрешением приблизительно 1 μm.

Пример В 6. Фотополимеризация.

Применяемый в примере В5 раствор наносят методом ракелирования (ширина канавок 500 μm) слоем толщиной 50 μm на покрытый медью эпоксидный ламинат (проводник). Затем нагревают 1 мин до 70°C, после чего облучают в течение 3 мин UV-лампой мощностью 3000 W, HöhnIe, с использованием рамки. Затем нагревают в течение 3 мин до 70°C и проявляют с помощью хлористого метилена. Получают негативное рельефное изображение с высоким разрешением.

Пример В 7. Фотополимеризация.

На полупроводниковую пластину из Si (Wafer) методом центробежного литья наносят слой толщиной 1 μm из 10%-ного раствора полимера из примера А3 и 2 вес.% (в пересчете на вес полимера) соединения Ta[CH_2-Si(CH_3)$_3$]$_3Cl_2$ в качестве катализатора в толуоле. Облучают в течение 5 с ультрафиолетовой лампой мощностью 350 W, Oriel, с использованием резист-рамки, после чего нагревают в течение 30 с до температуры 80°C, а затем проявляют с помощью толуола. Получают рельефное изображение с разрешением приблизительно 0,7 μm.

Пример В 8. Фотополимеризация.

На полупроводниковую пластину из Si (Wafer) методом центробежного литья наносят слой толщиной 1 μm из 10%-ного раствора полимера из примера А4 и 1 вес.% (в пересчете на вес полимера) соединения Ta[CH_2-Si(CH_3)$_3$]$_3Cl_2$ в диоксане.

Облучают в течение 100 с ультрафиолетовой лампой мощностью 350 W, Oriel, с использованием резист-рамки и проявляют с помощью диоксана. Получают рельефное изображение с высоким разрешением.

Пример В 9. Фотополимеризация.

На полупроводниковую пластину из Si (Wafer) методом центробежного литья наносят слой толщиной 1 μm из 10 %-ного раствора полимера из примера А5 и 1 вес.% (в пересчете на вес полимера) соединения Ta [CH_2-Si(CH_3)$_3$]$_3Cl_2$ в диоксане. Облучают в течение 100 с ультрафиолетовой лампой мощностью 350 W, Oriel, с использованием резист-рамки и проявляют с помощью диоксана. Получают рельефное изображение с высоким разрешением.

Пример В 10. "Сшивание" под действием света.

0,5 г полимера из примера А4 растворяют в 5 мл диоксана вместе с 5 мг [$Ru(C_6H_6)_2$]($Tos)_2$. Раствор выливают на стеклянную пластину и, используя ракель, получают пленку толщиной приблизительно 30 μm. Облучают 3 мин ультрафиолетовой лампой, после чего прозрачные пленки нельзя больше растворить ни в диметилсульфоксиде, ни в диоксане.

Пример В11. "Сшивание" под действием света.

0,5 г полимера из примера А4 растворяют в 5 мл диоксана вместе с 5 мг

$[Ru(CH_3CN)_6](Tos)_2$. Раствор выливают на стеклянную пластину и, используя ракель, получают пленку толщиной приблизительно 30 μm. Облучают 3 мин ультрафиолетовой лампой, после чего прозрачные пленки нельзя больше растворить ни в диметилсульфоксиде, ни в диоксане.

Пример В 12. "Сшивание" под действием света.

0,5 г полимера из примера А4 растворяют в 5 мл диоксана вместе с 5 мг $[Ru(CH_3CH_2CN)_6](Tos)_2$. Раствор выливают на стеклянную пластину и, используя ракель, получают пленку толщиной приблизительно 30 μm. Облучают 3 мин ультрафиолетовой лампой, после чего прозрачные пленки нельзя больше растворить ни в диметилсульфоксиде, ни в диоксане.

Пример В 13. "Сшивание" под действием света.

0,5 г полимера из примера А5 растворяют в 5 мл диоксана вместе с 5 мг $[Ru(C_6H_6)_2](Tos)_2$. Раствор выливают на стеклянную пластину и, используя ракель, получают пленку толщиной приблизительно 30 μm. Облучают 3 мин ультрафиолетовой лампой, после чего прозрачные пленки нельзя больше растворить ни в диметилсульфоксиде, ни в диоксане.

Пример В 14. "Сшивание" под действием света.

0,5 г полимера из примера А5 растворяют в 5 мл диоксана вместе с 5 мг $[Ru(CH_3CN)_6](Tos)_2$. Раствор выливают на стеклянную пластину и, используя ракель, получают пленку толщиной приблизительно 30 μm. Облучают 3 мин ультрафиолетовой лампой, после чего прозрачные пленки нельзя больше растворить ни в диметилсульфоксиде, ни в диоксане.

Пример В 15. "Сшивание" под действием света.

0,5 г полимера из примера А5 растворяют в 5 мл диоксана вместе с 5 мг $[Ru(CH_3CH_2CN)_6](Tos)_2$. Раствор выливают на стеклянную пластину и, используя ракель, получают пленку толщиной приблизительно 30 μm. Облучают 3 мин ультрафиолетовой лампой, после чего прозрачные пленки нельзя больше растворить ни в диметилсульфоксиде, ни в диоксане.

Пример В 16. Термическое "сшивание".

На стеклянной пластине, используя ракель, из 10%-ного раствора полимера из примера А4 в диоксане вместе с 1% (в пересчете на полимер) соединения $RuCl_2$(р-кумен)$P(C_6H_{11})_3$, после выпаривания растворителя при температуре 80°С получают пленку толщиной приблизительно 50 μm. "Сшивают" при нагревании до 120°С в течение часа. После отделения от стеклянной пластины получают прочную пленку, нерастворимую ни в диоксане, ни в диметилформамиде.

Пример В 17. Термическое "сшивание".

На стеклянной пластине, используя ракель, из 10%-ного раствора полимера из примера А5 в диоксане вместе с 1% (в пересчете на полимер) соединения $RuCl_2$(р-кумен) $P(C_6H_{11})_3$, после выпаривания растворителя при температуре 80°С получают пленку толщиной приблизительно 50 μm. "Сшивают" при нагревании до 120°С в течение часа. После отделения от стеклянной пластины получают прочную пленку, нерастворимую ни в диоксане, ни в диметилформамиде.

Пример В 18. Термическое "сшивание".

На железный лист наносят слой толщиной 500 μm из 10%-ного раствора полимера из примера А1 и 1% соединения $[(C_6H_{11})_3P]_2Ru(CH_3OH)_2)Tos)_2$ в толуоле. После выпаривания толуола полимер "сшивают" в течение часа при температуре 80°С. Полученная пленка не растворяется в CH_2Cl_2.

Пример В 19. Термическое "сшивание".

На железный лист наносят слой толщиной 500 μm из 10%-ного раствора полимера из примера А1 и 1% соединения $[(C_6H_{11})_3P]_2RuCl_2$ в толуоле. После выпаривания толуола полимер "сшивают" в течение часа при температуре 80°С. Полученная пленка не растворяется в CH_2Cl_2.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Состав, содержащий каталитические количества однокомпонентного катализатора для метатезисной полимеризации и, по меньшей мере, один полимер со связанными в полимерной цепи затрудненными циклоалкениленовыми радикалами, при необходимости в сочетании с затрудненными циклоолефинами в качестве сомономеров, отличающийся тем, что он содержит в качестве однокомпонентного катализатора

(а) соединение с рутением или осмием из группы соединений

$RU(CH_3CN)_6(tos)_2$,
$RU(CH_3CH_2CN)_6(tos)_2$,
$RU(CH_3CN)_6(CF_3SO_3)_2$,
$RU(CH_3CH_2CN)_6(CF_3SO_3)_2$,
$RU(C_6H_6)_2(tos)_2$,
$[RU(C_6H_6)(C_6H_5OCH_3)](BF_4)_2$,
$[RU(C_6H_6)(C_6H_5$i-пропил$)](BF_4)_2$,
$[RU(C_6H_6)$(1,3,5-триметилфенол$)](BF_4)_2$,
$[RU(C_6H_6)$(гексаметилбензол$)](BF_4)_2$,
$[RU(C_6H_6)$(бифенил$)](BF_4)_2$,
$[RU(C_6H_6)$(хрисен$)](BF_4)_2$,
$[RU(C_6H_6)$(нафталин$)](BF_4)_2$,
[RU(циклопентадиенил)(4-метилкумил)]PF_6,
$[RU(цианофенил)_6](tos)_2$,
$[RU(цианофенил)_6](CF_3SO_3)_2$,
$[RU(C_6H_6)(тетраметилтиофен)_3](tos)_2$,
$[RU(C_6H_6)(CH_3CN)_3](tos)_2$,
$[RU(C_6H_6)(тетраметилтиофен)_3](CF_3SO_3)_2$,
$[RU(C_6H_6)(CH_3CN)_3](CF_3SO_3)_2$,
$[RU(C_6H_6)(CH_3OH)_3](tos)_2$,
$[RU(C_6H_6)(CH_3OH)_3](tis)_2$,
$[Os(NH_3)_5N_2](PF_6)_2]$,

$[RU(NH_3)_5N_2](PF_6)_2]$,
$[RU(NH_3)_5(CH_3CN)]BF_4$,
$[RU(C_6H_6)(NH_3)_3](tis)_2$,
$[RU(C_6H_6)(тетрагидротиофен)_3](CF_3SO_3)_2$,
$[RU((CH_3)_2S)_3C_6H_6](tos)_2$,
$[RU(диметилсульфоксид)_3C_6H_6](PF_6)_2$,
$[RU(диметилформамид)_3C_6H_6](PF_6)_2$,
$[RU(C_6H_6)Cl_2]_2$ и $[Os(C_6H_6)Cl_2]_2$ или

(b) соединение с молибденом (VI) или вольфрамом (VI), которое содержит, по меньшей мере, две метиловые группы или две однозамещенные метиловые группы, связанные с металлом, причем заместитель не содержит водородный атом в положении α; или

(c) соединение с титаном (IV), ниобием (V), танталом (V), молибденом (VI) или вольфрамом (VI), в котором силилметиловая группа и, по меньшей мере, один галоген связаны с металлом; или

(d) соединение с ниобием (V) или танталом (V), которое содержит, по меньшей мере, две метиловые группы или две однозамещенные метиловые группы, связанные с металлом, причем заместитель не содержит водородный атом в положении α; или

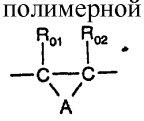
(e) соединение титана (IV), которое содержит, по меньшей мере, две метиловые группы или две однозамещенные метиловые группы, связанные с металлом, причем заместитель не содержит водородный атом в положении α

; или

(f) соединение с рутением или осмием, которое содержит, по меньшей мере, одну группу фосфинов, по меньшей мере, один фотолабильный лиганд, и при необходимости нейтральные лиганды, связанные с атомом металла, причем всего имеются от 2 до 5 лигандов, и анионы кислоты для уравнивания зарядов; или

(д) двухвалентное катионоактивное соединение рутения или осмия с атомом металла, с которым связаны 1-3 лиганда третичных фосфинов с нуждающимися в пространстве заместителями (в случае, если это соединение с рутением), при необходимости нефотолабильными нейтральными лигандами и анионами для уравнивания зарядов, с условием, что в (трисфенилфосфин)дигалогенидах или -гидридгалогенидах рутения группы фенила замещены C_1-C_{18}-алкилом, C_1-C_{18}-галогеналкилом или C_1-C_{18}-алкоксилом.

2. Состав по п.1, отличающийся тем, что к полимерам относятся такие, которые имеют повторяющиеся структурные единицы формулы (a) в полимерной цепи,



(a),

где R_{01} и R_{02} независимо друг от друга обозначают водород или C_1-C_6-алкил, или R_{01} и R_{02} вместе обозначают связь, а A вместе с группой C-C образует незамещенное или замещенное кольцо затрудненных циклоолефинов.

3. Состав по п.2, отличающийся тем, что структурные единицы формулы (a) связаны напрямую или через мостиковые группы.

4. Состав по п.2, отличающийся тем, что R_{01} и R_{02} представляют водород.

5. Состав по п.2, отличающийся тем, что к заместителям циклоолефинового кольца относятся C_1-C_8-алкил или -алкоксил; C_1-C_4-галогеналкил или -алкоксил; галоген; -CN; $-NH_2$; группы вторичных аминов с количеством атомов от 2 до 18; группы третичных аминов с количеством атомов от 3 до 18; $-C(O)-OR_{03}$ или $-C(O)-NR_{03}R_{04}$, где R_{03} и R_{04} независимо друг от друга обозначают водород, C_1-C_{18}-алкил, фенил или бензил.

6. Состав по п.2, отличающийся тем, что в формуле (a)

R_{01} и R_{02} вместе обозначают связь, а A представляет незамещенный или замещенный C_1-C_{12}-алкилен; незамещенный или замещенный C_2-C_{12}-гетероалкилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; незамещенный или замещенный C_5-C_{12}-циклоалкилен; незамещенный или замещенный C_4-C_{12}-гетероциклоалкилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; незамещенный или замещенный C_2-C_{12}-алкенилен; незамещенный или замещенный C_3-C_{12}-гетероалкенилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; незамещенный или замещенный C_5-C_{12}-циклоалкенилен; или незамещенный или замещенный C_4-C_{12}-гетероциклоалкенилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; или

R_{01} и R_{02} независимо друг от друга обозначают водород или C_1-C_6-алкил, а A представляет незамещенный или замещенный C_5-C_{12}-циклоалкенилен; незамещенный или замещенный C_4-C_{12}-гетероциклоалкенилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; или незамещенный или замещенный C_5-C_{12}-циклоалкдиенилен; или

R_{01} вместе со стоящим в конце углеродным атомом радикала A представляет двойную связь;

R_{02} обозначает водород или C_1-C_6-алкил; а A обозначает незамещенный или замещенный C_1-C_{12}-алкилен, незамещенный или замещенный C_3-C_{12}-гетероалкилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; незамещенный или замещенный C_5-C_{12}-циклоалкилен; незамещенный или замещенный C_4-C_{12}-гетероциклоалкилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; незамещенный или замещенный C_2-C_{12}-алкенилен; незамещенный или замещенный C_3-C_{12}-гетероалкенилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; незамещенный или замещенный C_5-C_{12}-циклоалкенилен; или незамещенный или замещенный C_4-C_{12}-

гетероциклоалкенилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; или

R_{01} и R_{02} вместе с одним, стоящим в конце углеродным атомом радикала A представляют по одной двойной связи, а A обозначает незамещенный или замещенный C_3-C_{12}-алкилен; незамещенный или замещенный C_3-C_{12}-гетероалкилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N; незамещенный или замещенный C_5-C_{12}-циклоалкилен; или незамещенный или замещенный C_4-C_{12}-гетероциклоалкилен, по меньшей мере, с одним гетероатомом из группы O, S и N;

причем у алкилена, гетероалкилена, циклоалкилена, гетероциклоалкилена, алкенилена; гетероалкенилена, циклоалкенилена, гетероциклоалкенилена, алкдиенилена, гетероалкдиенилена, циклоалкдиенилена и гетероциклоалкдиенилена сконденсированы при необходимости фенилен, C_4-C_8-циклоалкилен или C_4-C_8-гетероциклоалкилен.

7. Состав по п.6, отличающийся тем, что R_{01} и R_{02}. вместе обозначают связь, а A - незамещенный или замещенный C_2-C_6-алкилен, незамещенный или замещенный C_3-C_7-циклоалкилен, незамещенный или замещенный C_2-C_6-алкенилен, незамещенный или замещенный C_5-C_7-циклоалкенилен; или

R_{01} и R_{02} независимо друг от друга обозначают водород или C_1-C_4-алкил, а A - незамещенный или замещенный C_5-C_7-циклоалкенилен; или

R_{01} вместе со стоящим в конце углеродным атомом радикала A обозначает двойную связь; R_{02} представляет водород или C_1-C_4-алкил; а A обозначает незамещенный или замещенный C_2-C_6-алкенилен, незамещенный или замещенный C_5-C_7-циклоалкилен, незамещенный или замещенный C_2-C_6-алкенилен или незамещенный или замещенный C_5-C_7-циклоалкенилен; или

R_{01} и R_{02} вместе со стоящим в конце углеродным атомом радикала A обозначают по одной двойной связи, а A - незамещенный или замещенный C_3-C_6-алкилен, незамещенный или замещенный C_5-C_7-циклоалкилен.

8. Состав по п.1, отличающийся тем что в отношении полимеров речь идет о гомо- или сополимерах.

9. Состав по п.2, отличающийся тем, что структурные элементы формулы (a) присутствуют в полимере в количестве, по меньшей мере, 5 молярных процентов в пересчете на количество полимера.

10. Состав по п.9, отличающийся тем, что структурные элементы формулы (a) присутствуют в полимере в количестве от 5 до 100 молярных процентов.

Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, Москва, ГСП 103621, М. Черкасский пер., 2/6